

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HIRAHARA, Kazuhiro et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: September 22, 2003 Examiner:  
For: LIQUID ORGANOMETALLIC COMPOUND  
VAPORIZING/FEEDING SYSTEM

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 22, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-273083	September 19, 2002

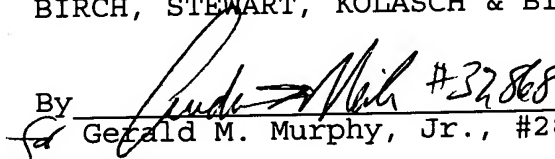
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

 #32868  
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/sll  
0171-1016P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

HIRAHARA et al.  
September 22, 2003  
BSK BULLP  
(703)205 8110  
0171-016P  
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 9月19日

出願番号  
Application Number:

特願2002-273083

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-273083 ]

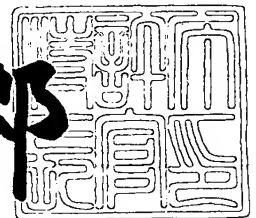
出願人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009602

【書類名】 特許願

【整理番号】 14246

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 平原 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 津寺 貴信

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 岩井 大祐

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体有機金属化合物の気化供給装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 液体有機金属化合物が収容された液体原料容器と、前記液体有機金属化合物を気化する気化装置と、前記容器と気化装置とを接続し、前記液体有機金属化合物の流量を制御する液体用マスフローコントローラーが介装された液体原料経路と、

(2) キャリヤーガス源と、このキャリヤーガス源と前記気化装置とを接続し、キャリヤーガス用マスフローコントローラーが介装されたキャリヤーガス経路と、

(3) 一端が前記気化装置のガス導出路に接続されていると共に、他端が誘導結合型プラズマ発光分光分析装置の試料導入口に接続され、インラインモニターが介装された試料ガス経路と、

(4) 更に校正用標準ガスが充填されたガスボンベと、このガスボンベと前記試料ガス経路のインラインモニター介装位置より下流側の所用部とを接続し、校正用標準ガスの流量を制御する標準ガス用マスフローコントローラーが介装された標準ガス経路

とを具備していることを特徴とする液体有機金属化合物の気化供給装置。

【請求項 2】 複数の校正用標準ガスボンベが配設されていると共に、これらの標準ガスの流量を制御する標準ガスマスフローコントローラーがそれぞれ介装された複数の標準ガス経路を備えた請求項 1 記載の気化供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (ICP) への液体有機金属化合物の気化供給装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、化合物半導体の結晶成長法として有機金属化合物を用いた有機金属気相

成長法 (MOCVD) が注目を集めている。MOCVD法は、化合物半導体のエピタキシャル薄膜を作製する上でよく用いられる結晶成長手段の一つであって、例えば  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 、或いは  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  等の有機金属化合物を原料とし、その熱分解反応を利用して薄膜の結晶成長を行う方法である。

【0003】

MOCVDにより得られる半導体薄膜の品質は、原料として用いられる有機金属化合物の化学的純度により大きく左右されるため、この技術が開発された当初から現在に至るまで、常により高純度な有機金属化合物が求められ続けられてきた。

【0004】

しかしながら、有機金属化合物は、化学的な活性と毒性が非常に強いためにその取り扱いが困難で、未だ有機金属化合物中の微量不純物分析法が確立されたいは言い難い状況にある。

【0005】

現在までに報告されている有機金属化合物の微量不純物分析法は、分析装置としてはICPを用いたものが殆どであるが、ICP測定時の有機金属化合物の形態並びにICPへの有機金属化合物の導入方法・装置としては、大別して以下に示す6種類の方法が知られている。

【0006】

①加水分解法：有機金属化合物を加水分解した後、得られた水溶液をネブライザーでエアロゾルにしてICPトーチまで供給する方法。

[例えば、Journal of Crystal Growth 77 (1986) 47-54]

②溶液法：キシレン等の溶媒で希釈した有機金属化合物の混合溶液を、ネブライザーでエアロゾルにしてICPトーチまで供給する方法。

[例えば、ANALYST, MAY 1990, VOL. 115]

③Flow Injection法：有機金属化合物をジエチルエーテルと混合し、一旦、アダクトを形成させた後、ネブライザーに通じてエアロゾルとする。次に、そのエアロゾルをMembrane drying tubeに導入

することにより、ジエチルエーテルを系外に除去し、残った有機金属化合物だけをICPトーチに供給するとした方法。

[例えば、Spectrochimica Acta. Vol. 44B, No. 10, pp. 1041-1048, 1989]

- ④Electrothermal Vaporization法：瞬時に3,000℃程度にまで昇温可能な加熱器内に有機金属化合物を入れ、発生した有機金属化合物の蒸気をキャリアーガスで同伴し、直接ICPトーチに導入する方法。

[例えば、JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, DECEMBER 1994, VOL. 9]

- ⑤直接蒸気導入法：SUS製容器内に封入された有機金属化合物にキャリアーガスを吹き込み、得られた有機金属化合物の蒸気を直接ICPトーチに導入する方法。

[例えば、Journal of Electronic Materials, Vol. 18, No. 5, 1989]

- ⑥Exponential Dilution法：所定量の有機金属化合物を加熱器内に入れて加熱し、発生した有機金属化合物の蒸気をキャリアーガスにより直接ICPトーチに導入する方法。

[例えば、EUROPIAN PATENT APPLICATION, EP 0447747A2]

【0007】

上記6種類の方法には一長一短があり、いずれも完成された有機金属化合物の分析法／ICPへの導入法とは言えないが、i) 有機金属化合物の前処理が不要、ii) 有機金属化合物を希釈せずに分析できるため、高感度な分析が可能、iii) 不純物の経時的な濃度変化が無い、iv) 測定に必要なサンプル量が微量で済む等の理由から、⑥のExponential Dilution法が優れていると言われている。

【0008】

しかしながら、このようなExponential Dilution法を用

いると、例えば有機金属化合物が充填されている容器から、シリンジ等の分注器を用いて有機金属化合物をサンプリングする必要があることから、i) サンプリング時や加熱器への導入時に被毒、火傷等、人体が損傷を受ける可能性がある、ii) サンプリング操作のときに有機金属化合物を汚染する可能性がある、iii) 分析回数ごとにサンプリングを繰り返し行わなければならない等の問題があった。

【0009】

【特許文献1】

欧州特許出願公開第447747号明細書

【非特許文献1】

Journal of Crystal Growth 77 (1986) 47-54

【非特許文献2】

ANALYST, MAY 1990, VOL. 115

【非特許文献3】

Spectrochimica Acta. Vol. 44B, No. 10, pp. 1041-1048, 1989

【非特許文献4】

JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, DECEMBER 1994, VOL. 9

【非特許文献5】

Journal of Electronic Materials, Vol. 18, No. 5, 1989

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、人体に対して有害な有機金属化合物を安全に取り扱えるだけではなく、高価な有機金属化合物を極少量しか用いなくても、非常に高感度で再現性のあるICP分析が可能な液体有機金属化合物の気化供給装置を提供することを目的とする。



【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、1) 液体有機金属化合物を充填した液体原料容器から液体原料の流量を制御する液体用マスフローコントローラーを経て、液体原料を気化する気化装置に接続された液体原料経路と、

2) キャリヤーガス源からキャリヤーガス用マスフローコントローラーを経て前記気化装置に接続されたキャリヤーガス経路とを有し、

3) 更に、前記気化装置の下流側に設置したインラインモニターを経て誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析装置 (ICP) の試料導入口に通じるガス経路に、校正用標準ガスの流量制御に必要な気体用マスフローコントローラーを設置したガス経路を接続させることにより、シリンジ等の分注器による煩雑で危険な液体有機金属化合物のサンプリング操作が不要となり、人体に対する安全性が格段に向上するだけでなく、サンプリング時の汚染を回避することができたり、高価な有機金属化合物を極少量しか用いなくても、非常に高感度で再現性の高い ICP 分析が可能になること、更に、本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置は、複数の校正用標準ガスを同時に発生させることができるため、広範な不純物の定性・定量分析を瞬時に行うことができること、これらの結果、極めて安全性が高く、しかも非常に高感度で再現性の高い ICP 分析を行うことができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 1 2 】

従って、本発明は、以下の気化供給装置を提供する。

[I] (1) 液体有機金属化合物が収容された液体原料容器と、前記液体有機金属化合物を気化する気化装置と、前記容器と気化装置とを接続し、前記液体有機金属化合物の流量を制御する液体用マスフローコントローラーが介装された液体原料経路と、

(2) キャリヤーガス源と、このキャリヤーガス源と前記気化装置とを接続し、キャリヤーガス用マスフローコントローラーが介装されたキャリヤーガス経路と、

(3) 一端が前記気化装置のガス導出路に接続されていると共に、他端が誘導結合型プラズマ発光分光分析装置の試料導入口に接続され、インラインモニターが介装された試料ガス経路と、

(4) 更に校正用標準ガスが充填されたガスボンベと、このガスボンベと前記試料ガス経路のインラインモニター介装位置より下流側の所用部とを接続し、校正用標準ガスの流量を制御する標準ガス用マスフロコントローラーが介装された標準ガス経路とを具備していることを特徴とする液体有機金属化合物の気化供給装置、

〔I I〕複数の校正用標準ガスボンベが配設されていると共に、これらの標準ガスの流量を制御する標準ガスマスフロコントローラーがそれぞれ介装された複数の標準ガス経路を備えた(1)記載の気化供給装置。

【0013】

【発明の実施の形態及び実施例】

以下、本発明につき図面を参照して更に詳しく説明する。

図1は、本発明の第1発明に係る液体有機金属化合物の気化供給装置の一実施例を示し、図中1は液体有機金属化合物(MO)を収容する液体原料容器、2はアルゴンガス等のキャリアーガス源、3は気化装置である。また、G1は液体原料容器1と気化装置3とを接続する液体原料経路であり、この経路G1には、前記液体有機金属化合物の流量を制御する液体用マスフロコントローラーMFC-1が介装されていると共に、このMFC-1介装位置より上流側及び下流側にそれぞれ開閉バルブV1及びV2が介装されている。なお、前記経路G1の容器1側の端部はディップチューブとして構成され、その先端は有機金属化合物中に浸漬されている。G2は、前記キャリアーガス源2と気化装置3とを接続するキャリアーガス経路で、この経路G2には、キャリアーガスの流量を制御するキャリアーガス用マスフロコントローラーMFC-2が介装され、この介装位置より上流側には開閉バルブV3が介装されている。更に、G3は容器1とキャリアーガス源2とを接続する経路で、上流側には調圧器4、下流側には開閉バルブV4がそれぞれ介装されている。

【0014】

10はICP装置であり、前記気化装置3のガス導出路とICP装置10の試料導入口とは、試料ガス経路G4によって接続されている。この経路G4には、インラインモニター5が介装され、更にこれより下流側には開閉バルブV5が介装されている。なお、11はプラズマトーチ、12はインジェクター、13はRFコイル、14はプラズマ炎を示す。

## 【0015】

また、6は校正用標準ガスが充填されたガスボンベで、このガスボンベ6は、標準ガス経路G5によって、前記試料ガス経路G4の前記インラインモニター5介装位置と開閉バルブV5介装位置との間の部位と接続されている。ここで、経路G5には、上流側より下流側に向けて順次調圧器4'、校正用標準ガスの流量を制御する標準ガス用マスフローコントローラーMFC-3、開閉バルブV6がそれぞれ介装されている。この場合、前記標準ガス経路G5の前記開閉バルブV6介装位置より下流側部位には、一端がキャリアーガス源2と接続され、上流側より下流側に向けて順次開閉バルブV7、気体用マスフローコントローラーMFC-4、開閉バルブV8がそれぞれ介装されたキャリアーガス経路G6の他端が連結されており、また、標準ガス経路G5の調圧器4'介装位置とMFC-3介装位置との間の部位に、一端がキャリアーガス源2に接続され、開閉バルブV9が介装されたキャリアーガス経路G7の他端が連結されている。更に、標準ガス経路G5のMFC-3介装位置と開閉バルブV6介装位置との間の部位には、開閉バルブV10が介装されたパージ経路G8が分岐されている。

## 【0016】

なお、前記試料ガス経路G4のインラインモニター5介装位置と開閉バルブV5介装位置との間にも、開閉バルブV11を介装するパージ経路G9が分岐されている。

## 【0017】

前記気化装置3は、その内部に気液混合部及びノズル部が互いに近接して配置され、前記気液混合部において液体有機金属化合物を流量制御しながらキャリアーガスと混合し、このとき生成した気液混合体を前記ノズル部から噴霧状態で放出して前記液体有機金属化合物を気化し、この気化によって発生した有機金属化

合物ガスを前記キャリアーガスとともに前記ノズル部の下流側のガス導出路から取り出すようにしてある。更に前記気化装置 3 には、加温器が設置してあり、前記有機金属化合物ガスを効率よく、安定した状態でガス化することができる。

## 【 0 0 1 8 】

インラインモニター 5 はガス経路 G 4 内の原料濃度を測定する装置で、I C P に供給する原料ガス濃度が設定値になっているかどうかを確認するために配置されている。その測定原理としては、前記インラインモニター 5 に内蔵されている赤外吸収セルに有機金属化合物ガスを通過させることにより、そのガス特有の赤外吸収を赤外線検出器で測定し濃度に変換している。ここで、濃度を計測された有機金属化合物ガスは、そのままガス経路 G 4 を経由して I C P 1 0 に導入されるが、ガス経路内の有機金属化合物ガスの濃度を更に安定させるためには、必要に応じ開閉バルブ V 5 を閉弁、開閉バルブ V 1 1 を開弁した状態で経路 G 9 よりガスパージを行うことが効果的である。

## 【 0 0 1 9 】

また、バルブ切り替えの際に多少の圧力変動が生じる可能性があるが、それを軽減させるためには、図 2 のように、開閉バルブ V 5 と V 1 1 を一体化した 2 連式ブロックバルブ（空気作動式）を用いることにより、圧力変動もなく瞬時に供給経路を変更することができる。

## 【 0 0 2 0 】

前記校正用標準ガスは、液体有機金属化合物（MO）中に残存する不純物濃度を定量するために必要な基準ガスであるが、分析対象となる不純物と同じ元素を含有している化合物を高純度アルゴンガスで希釈し、それを A P I - M S （A t m o s p h e r e P r e s s u r e I o n i z a t i o n - M a s s S p e c t r o m e t e r）等の高性能分析装置でガス濃度を精密に分析することで作製される。この校正用標準ガスは、標準ガス用マスフロコントローラー M F C - 3 を介装した経路 G 5 を通じて I C P に導入されるが、この際に前記マスフロコントローラー M F C - 3 で I C P への供給ガス流量を任意に変えることで、分析対象となる不純物濃度の検量線（不純物濃度対 I C P のピーク感度）を作成することができる。

## 【 0 0 2 1 】

校正用標準ガスに使用可能な化合物は、目的とする金属が含有され、適当な蒸気圧を有し、多種類の化合物を混合したときでも互いに複雑な化学変化を起こさないものがよく、例えばシリコン不純物を測定しようとする場合にはテトラメチルシラン、ゲルマニウム不純物であれば塩化ゲルマニウムが好ましい。また、化合物を希釈するガスはアルゴンが最適で、その濃度は0.1～1,000ppm、好ましくは1～100ppmである。また、前記校正用標準ガスは、正確な金属濃度をAPI-MS等の高性能分析装置で検定しなければならない。前記校正用標準ガスは、マスフロコントローラーMFC-3を通り、ICPに導入されることにより各元素に対応したピーク強度が測定されるが、このピーク強度と標準ガス濃度から得られた検量線を用いることで、有機金属化合物ガス中の不純物濃度を正確に求めることができる。

## 【 0 0 2 2 】

前記校正用標準ガスのガス経路内濃度を更に安定させるためには、必要に応じ開閉バルブV6を閉弁、開閉バルブV10を開弁した状態で、経路G8よりガスパージを行うことが効果的である。

## 【 0 0 2 3 】

また、バルブ切り替えの際に多少の圧力変動が生じる可能性があるが、それを軽減させるためには、図3のように、開閉バルブV6とV10を一体化した2連式ブロックバルブ（空気作動式）を用いることにより、圧力変動もなく瞬時に供給経路を変更することが可能となる。

## 【 0 0 2 4 】

有機金属化合物ガスや校正用標準ガスを配管経路に通じて輸送すると、配管内壁に有機金属化合物や金属成分が吸着されるため、これがメモリー効果となって分析結果に悪影響を与えることがある。そこで、この影響を排除するために、前記経路G4の前記気化装置3の下流側から前記インラインモニター5に至る配管及び前記インラインモニター5の下流側からICP10に至る配管、並びに経路G5の開閉バルブV6の下流側の配管、経路G6の開閉バルブV8の下流側の配管、更には経路G9の上流側の配管には、テープヒーター等の加熱器7を付設す

ることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、校正用標準ガスのメモリー効果を瞬時に除去するために、開閉バルブ V 7、気体用マスフロコントローラー M F C - 4、開閉バルブ V 8 を通って、経路 G 6 よりパージガスを流すことが可能である。

【 0 0 2 6 】

図 4 は、第 2 発明の実施例を示す。この例は、2 種の校正用標準ガスをそれぞれ充填するガスボンベ 6 a、6 b をそれぞれ配設したもので、これらガスボンベ 6 a、6 b にはそれぞれ上流側より下流側に向けて順次調圧器 4' a、4' b、標準ガス流量を制御する標準ガス用マスフロコントローラー M F C - 3 a、M F C - 3 b、及び開閉バルブ V 6 a、V 6 b を介装する標準ガス経路 G 5 a、G 5 b の一端が接続されていると共に、これら経路 G 5 a、G 5 b の他端は標準ガス供給経路 G 5 c の一端に接続され、この経路 G 5 c の他端が前記試料ガス経路 G 4 のインラインモニター 5 介装位置と開閉バルブ V 5 介装位置との間の部位に接続されている。また、前記両経路 G 5 a、G 5 b には、それぞれバルブ V 8 a、V 8 b、V 9 a、V 9 b を介装する経路 G 6、G 7 が接続し、更にバルブ V 1 0 a、V 1 0 b を介装するパージ経路 G 8 a、G 8 b が分岐しており、その他の構成は図 1 と同様である。

【 0 0 2 7 】

なお、校正用標準ガスの種類は 3 種以上でもよく、この場合、それらのボンベに上記と同様の標準ガス経路を設ければよい。

【 0 0 2 8 】

前記校正用標準ガスは、分析対象となる不純物の種類に対応するため、最終的には分析に必要な元素の数だけ必要となる。装置の簡略化のためには、測定対象となる全ての金属含有化合物を一本の圧力容器に仕込んだ、多元素校正用標準ガスを作製すべきであるが、化合物の種類によっては化学反応で不揮発性の化合物を生じたり、或いは別の化合物に変わったりすることもある。そこで、互いに混合しても安定な化合物同士を幾つかのグループに分割する必要性が生じ、複数の校正用標準ガスとそれに応じた供給経路が要求されることになるが、I C P の

操作性等を考慮すると前記校正用標準ガスの種類と気体用マスフロコントローラーの使用台数、並びにガス経路は 2 - 5 系統であることが望ましい。

【 0 0 2 9 】

更に、本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置は、第 1 発明及び第 2 発明の液体有機金属化合物 (MO) を充填した液体原料容器 1 から気化装置 3 に至る液体原料経路 G 1 の配管長を出来るだけ短くし、また配管外径も 1 / 8 インチ以下のものを使用したり、更に前記原料容器 1 に付設した前記メインバルブ V 1 も出来るだけ小さなサイズを用いることで、前記液体用マスフロコントローラー MFC - 1 内、気化装置 3 内、メインバルブ V 1、或いは液体原料経路 G 1 内のデッドボリュームを最小限に留めることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置において、第 1 発明、第 2 発明の液体用マスフロコントローラー MFC - 1 から気化装置 3 に供給される液体有機金属化合物 (MO) 原料の流量は 0.005 ~ 1 g / 毎分、より好ましくは 0.01 ~ 0.1 g / 毎分であり、また気化装置 3 に供給されるキャリアーガスの流量は 10 ~ 3,000 ml / 毎分、より好ましくは 50 ~ 1,000 ml / 毎分の範囲である。

【 0 0 3 1 】

更に、本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置において、第 1 発明、第 2 発明の標準ガス用マスフロコントローラー MFC - 3 の流量が 0.1 ~ 100 ml / 毎分、より好ましくは 1 ~ 10 ml / 毎分の範囲である。

【 0 0 3 2 】

開閉バルブ V 3 を開き、事前にキャリアーガス流量を設定したキャリアーガス用マスフロコントローラー MFC - 2 にキャリアーガスを通じることで、気化装置 3 からガス経路 G 4 よりインラインモニター 5 を経由して ICP にキャリアーガスが輸送される。この状態で行った ICP 測定の結果をブランクとする。

【 0 0 3 3 】

調圧器 4 で所定の圧力に調整したキャリアーガスを、開閉バルブ V 4 を経由して液体原料容器 1 に通じることで、前記液体原料容器 1 内の内圧が高まる。この

状態でメインバルブV 1を開くと液体有機金属化合物(MO)がディップチューブからメインバルブV 1を通り、液体用マスフローコントローラーMFC-1付近にまで達するが、更に開閉バルブV 2を開くことで前記液体有機金属化合物が前記液体用マスフローコントローラーMFC-1に到達し、それと同時に流量制御を開始する。

【0034】

これにより、一定流速の前記液体有機金属化合物(MO)が経路G 1を通り気化装置3まで供給されるが、ここでキャリアーガス用マスフローコントローラーMFC-2から大量に輸送されているキャリアーガスで希釈・混合されるとともに、気化装置3内で所定温度、例えば150℃まで瞬時に加熱され、完全にガス化した有機金属化合物は、経路G 4を通してインラインモニター5まで高速で輸送される。

【0035】

前記インラインモニター5は、キャリアーガスに希釈・混合された有機金属化合物ガス濃度を測定し、所定の濃度になっているか否かを判断する。前記インラインモニター5から排出された前記有機金属化合物ガスは、経路G 4から開閉バルブV 5を経由してICP10に導入される。

【0036】

また、前記有機金属化合物ガス内の不純物量を正確に定量するために、校正用標準ガスを標準ガス用マスフローコントローラーMFC-3を通り、経路G 5より更に経路G 6を経由してICP10に導入することができる。

【0037】

ここで、ICP分析の対象となる液体有機金属化合物(MO)は、MOCVD用原料として用いられるものであれば特に制限はないが、III-V族やII-VI族半導体などの所謂化合物半導体材料の微量分析に顕著な効果を発揮する。

【0038】

具体的な化合物の名称としては、トリメチル(エチル)ガリウム、トリメチル(エチル)インジウム、トリメチル(エチル)アルミニウム、ジメチル(エチル)亜鉛、ターシャリーブチルホスフィン、ターシャリーブチルアルシン、シクロ



ペンタジエニルマグネシウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルマグネシウム等が挙げられるが、これに限定される訳ではなく、常温・常圧で僅かにでも蒸気圧がある有機金属化合物、有機化合物、水素化金属化合物、ハロゲン化金属化合物であるならば、全ての化合物が請求対象となる。但し、測定対象となる金属不純物に蒸気圧がなく、キャリアーガスによる輸送ができなければ基本的に分析はできない。

## 【 0 0 3 9 】

より具体的に前記装置の作動例を示すと下記の通りである。

まず、ICP-AESのプラズマトーチを点灯させ、プラズマが安定に燃焼していることを確認する。開閉バルブV5を開弁し、キャリアーガス（アルゴン）を気体用マスフローコントローラーMFC-2で流量制御をしておく。キャリアーガスの流量は、アルゴンプラズマを安定して燃焼させるために必要な500～700 ml / 毎分に設定する。この時、キャリアーガスは気化装置3、インラインモニター5を通じてICPに供給される。

## 【 0 0 4 0 】

調圧器4の圧力を2 kg / cm<sup>2</sup>に設定した後に開閉弁V9を閉弁し、メインバルブV1を開弁したあとに緩やかにメインバルブV4を開弁する。この状態で開閉バルブV2を開弁すると液体用マスフローコントローラーMFC-1がすぐに流量制御を開始し、一定流速の液体有機金属化合物を気化装置3に供給し始める。液体用マスフローコントローラーMFC-1の設定値は、0.01～0.1 g / 毎分の範囲であることが分析結果に対して好結果をもたらす。

## 【 0 0 4 1 】

気化装置3に達した液体有機金属化合物(MO)は、ここで大量のキャリアーガスで希釈・混合されるが、更に加温器で瞬時に150℃まで加熱されることにより、経路G4からインラインモニター5まで高速で輸送される。インラインモニター5で濃度を計測された有機金属化合物ガスは、そのままガス経路G4より、開閉バルブV5を経由してICPに導入されるが、ガス経路内の有機金属化合物ガスの濃度を更に安定させるためには、開閉バルブV5を閉弁、開閉バルブV11を開弁した状態で、経路G9より2～5分間程ガスパージを行うことが効果

的である。また、このバルブ切り替えの際に多少の圧力変動が生じる可能性があるが、それを軽減させるためには図2のように開閉バルブV5とV11を一体化した2連ブロックバルブ（空気作動式）を用いることにより、圧力変動もなく瞬時に供給経路を変更することができる。

#### 【0042】

このようにして、濃度と流量が明確に既定された有機金属化合物ガスがICPに供給されることにより、迅速で高精度、しかも人体に対して非常に安全性の高いICP分析が可能になる。

#### 【0043】

校正用標準ガスに使用可能な化合物は、目的とする金属が含有され、適当な蒸気圧を有し、多種類の化合物を混合したときでもお互いに複雑な化学変化を起こさないものがよく、例えばシリコン不純物を測定しようとする場合にはテトラメチルシラン、ゲルマニウム不純物であれば塩化ゲルマニウムが好ましい。また、化合物を希釈するガスはアルゴンが最適で、その濃度は0.1～1,000ppm、好ましくは1～100ppmである。また前記校正用標準ガスは、正確な金属濃度をAPI-MS等の高性能分析装置で検定しなければならない。前記校正用標準ガスは、マスフロコントローラーを通り、経路G5、更にはG4を経由してICPに導入されることにより各元素に対応したピーク強度が測定されるが、このピーク強度と標準ガス濃度から得られた検量線を用いることで、有機金属化合物ガス中の不純物濃度を正確に求めることができる。

#### 【0044】

前記校正用標準ガスのガス経路内濃度を更に安定させるためには、開閉バルブV6を閉弁、開閉バルブV10を開弁した状態で経路G8より2～5分程ガスパージを行うことが効果的である。また、バルブ切り替えの際に多少の圧力変動が生じる可能性があるが、それを軽減させるためには図3のように、開閉バルブV6とV10を一体化した2連式ブロックバルブ（空気作動式）を用いることにより、圧力変動もなく瞬時に供給経路を変更することが可能となる。

#### 【0045】

#### 【発明の効果】

本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置は、原料容器に充填されている液体有機金属化合物の流速をマスフロコントローラーで正確に計測・制御した後に気化装置でガス化させ、完全にガス化した有機金属化合物ガスの濃度をインラインモニターで確認することにより、常に正確な濃度を有する有機金属化合物ガスを I C P 装置に導入することができる。また、校正用標準ガスを直接 I C P 装置に供給できるため、有機金属化合物ガス中に残存する不純物濃度の定性・定量分析をインラインで行うことが可能である。そのため、シリンジ等の分注器による煩雑で危険な液体有機金属化合物のサンプリング操作が不要となり、人体に対する安全性が格段に向上するだけではなく、サンプリング時の汚染を回避することができたり、或いは高価な有機金属化合物を極少量しか用いなくても、非常に高感度で再現性の高い I C P 分析が可能になる。

## 【 0 0 4 6 】

更に、本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置は複数の校正用標準ガスを同時に発生させることができるため、広範な不純物の定性・定量分析を瞬時に行うことができる。この場合、校正用標準ガスを複数系統に分割することにより、標準ガスに用いる各化合物の化学反応を防止し得る。

## 【 0 0 4 7 】

これらの結果、極めて安全性が高く、しかも非常に高感度で再現性の高い I C P 分析を行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の一実施例を示す概略構成図である。

## 【図 2】

本発明の他の実施例を示す概略構成図である。

## 【図 3】

本発明の別の実施例を示す概略構成図である。

## 【図 4】

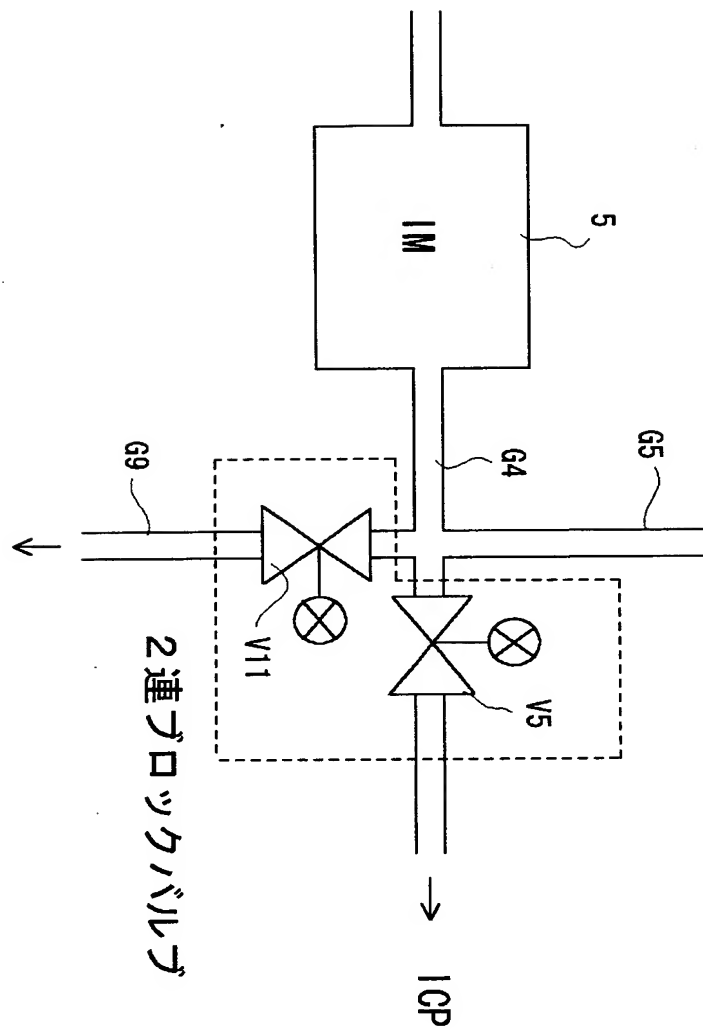
本発明の更に別の実施例を示す概略構成図である。

## 【符号の説明】

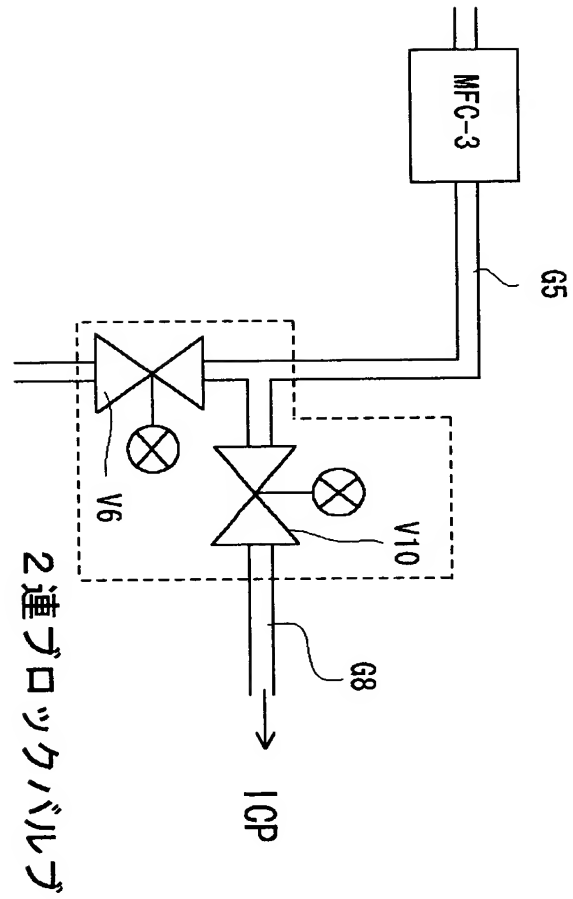
- 1 液体原料容器
- 2 キャリヤーガス源
- 3 気化装置
- 4 調圧器
- 5 インラインモニター
- 6 校正用標準ガスボンベ
- 7 加熱器
- 1 0 I C P 装置
- M F C - 1 ~ M F C - 4 マスフロコントローラー
- V 1 ~ V 1 1 開閉バルブ
- G 1 ~ G 9 経路



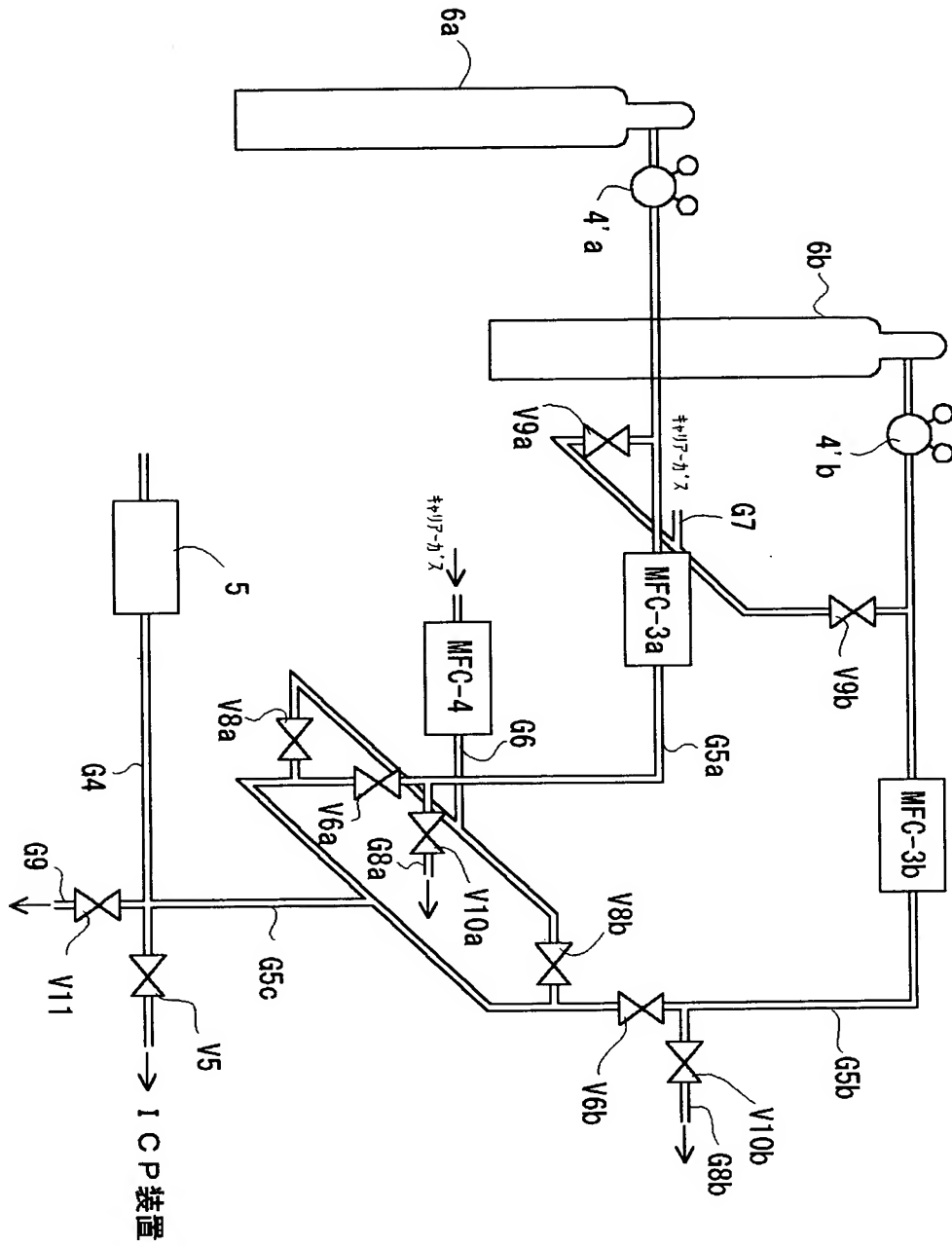
【図 2】



【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 液体有機金属化合物MOが収容された液体原料容器と、MOを気化する気化装置と、前記容器と気化装置とを接続し、MOの流量を制御する液体用マスフローコントローラーMFCが介装された液体原料経路と、キャリアーガス源と、これと前記気化装置とを接続し、キャリアーガス用MFCが介装されたキャリアーガス経路と、一端が前記気化装置のガス導出路に接続されていると共に、他端が誘導結合型プラズマ発光分光分析装置の試料導入口に接続され、インラインモニターが介装された試料ガス経路と、校正用標準ガスが充填されたガスボンベと、これと前記試料ガス経路のインラインモニター介装位置より下流側の所用部とを接続し、校正用標準ガスの流量を制御する標準ガス用マスフローコントローラーが介装された標準ガス経路とを具備する気化供給装置。

【効果】 本発明の液体有機金属化合物の気化供給装置は、常に正確な濃度を有する有機金属化合物ガスをICP装置に導入することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社